

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2005-248164

(43)Date of publication of application : 15.09.2005

(51)Int.Cl. C08G 59/62
C08K 3/36
C08L 27/18
C08L 63/00
C08L 71/10
C08L 71/12
C08L 83/04
// H05K 3/46

(21)Application number : 2005-006239

(71)Applicant : TAMURA KAKEN CO LTD

(22)Date of filing : 13.01.2005

(72)Inventor : SUZUKI TETSUAKI
KAKIUCHI NAOYA
NODA YASUHIRO
TANAHASHI YUSUKE

(30)Priority

Priority number : 2004025986 Priority date : 02.02.2004 Priority country : JP

(54) THERMOSETTING RESIN COMPOSITION AND FILM-HAVING PRODUCT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a thermosetting resin composition which has low dielectric / low dielectric loss tangent, and low expansion coefficient, is suitable for an additive method, and has an excellent peeling strength in a place having small surface roughness, after roughened.

SOLUTION: This thermosetting resin composition is characterized by comprising (a) an epoxy resin, (b) a novolak phenolic resin and a benzoxazine compound, and (c) a siloxane-modified polyamideimide resin, satisfying $0.6 \leq m+n \leq 2$, $0.5 \leq m \leq 1.2$, and $0.1 \leq n \leq 1.0$ [(m) is the equivalent of the hydroxyl groups of the novolak phenolic resin per equivalent of (a) the epoxy resin, and (n) is the equivalent of the hydroxyl groups of the benzoxazine compound, after thermally decomposed], and containing (c) the siloxane-modified polyamideimide resin in an amount of 2 to 50 pts. wt. per 100 pts. wt. of the total amount of (a) the epoxy resin and (b) the novolak phenolic resin.

4/4

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-248164

(P2005-248164A)

(43) 公開日 平成17年9月15日(2005.9.15)

(51) Int.Cl. ⁷		F I	テーマコード (参考)
C O 8 G	59/62	C O 8 G 59/62	4 J O O 2
C O 8 K	3/36	C O 8 K 3/36	4 J O 3 6
C O 8 L	27/18	C O 8 L 27/18	5 E 3 4 6
C O 8 L	63/00	C O 8 L 63/00 A	
C O 8 L	71/10	C O 8 L 63/00 C	
審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 18 頁) 最終頁に続く			
(21) 出願番号	特願2005-6239 (P2005-6239)	(71) 出願人	000108823
(22) 出願日	平成17年1月13日 (2005. 1. 13)		タムラ化研株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2004-25986 (P2004-25986)		埼玉県入間市大字狭山ケ原 1 6 番地 2
(32) 優先日	平成16年2月2日 (2004. 2. 2)	(74) 代理人	100097490
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 細田 益稔
		(74) 代理人	100097504
			弁理士 青木 純雄
		(72) 発明者	鈴木 鉄秋
			埼玉県入間市大字狭山ケ原 1 6 番地 2 タム
			ラ化研株式会社内
		(72) 発明者	柿内 直也
			埼玉県入間市大字狭山ケ原 1 6 番地 2 タム
			ラ化研株式会社内
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 熱硬化性樹脂組成物およびフィルム付き製品

(57) 【要約】

【課題】 低誘電・低誘電正接、低膨張係数であり、アディティブ工法に適合した粗化後の表面粗さが小さいところでの引きはがし強さに優れる熱硬化性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 熱硬化性樹脂組成物は、(a) エポキシ樹脂、(b) 硬化剤としてノボラックフェノール樹脂およびベンゾオキサジン化合物、および(c) シロキサン変性ポリアミドイミド樹脂を含み、 $0.6 \leq m+n \leq 2$ 、 $0.5 \leq m \leq 1.2$ 、かつ $0.1 \leq n \leq 1.0$ を満足する。mは、(a) エポキシ樹脂のエポキシ当量を1としたときのノボラックフェノール樹脂の水酸基当量であり、nは、ベンゾオキサジン化合物の熱分解後の水酸基当量である。(a) エポキシ樹脂および(b) 硬化剤の合計量を100重量部としたときの(c) シロキサン変性ポリアミドイミド樹脂の量が2～50重量部である。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) エポキシ樹脂、(b) 硬化剤としてノボラックフェノール樹脂およびベンゾオキサジン化合物、および(c) シロキサン変性ポリアミドイミド樹脂を含み、 $0.6 \leq m+n \leq 2$ 、 $0.5 \leq m \leq 1.2$ 、かつ $0.1 \leq n \leq 1.0$ を満足し(mは、前記(a) エポキシ樹脂のエポキシ当量を1としたときの前記ノボラックフェノール樹脂の水酸基当量であり、nは、前記(a) エポキシ樹脂のエポキシ当量を1としたときの前記ベンゾオキサジン化合物の熱分解後の水酸基当量である)、前記(a) エポキシ樹脂および前記(b) 硬化剤の合計量を100重量部としたときの前記(c) シロキサン変性ポリアミドイミド樹脂の量が2～50重量部であることを特徴とする、熱硬化性樹脂組成物。

10

【請求項 2】

(d) 高分子エポキシ樹脂又はフェノキシ樹脂を含有しており、その重量が、(c) シロキサン変性ポリアミドイミド樹脂の重量以下であることを特徴とする、請求項1記載の組成物。

【請求項 3】

(e) フィラーを含有しており、前記(a) エポキシ樹脂、前記(b) 硬化剤、前記(c) シロキサン変性ポリアミドイミド樹脂および前記(d) 高分子エポキシ樹脂又はフェノキシ樹脂の合計量を100重量部としたときの前記(e) フィラーの量が100重量部以下であることを特徴とする、請求項1または2記載の組成物。

【請求項 4】

前記(a) エポキシ樹脂が、ビフェニル型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂およびジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂からなる群より選ばれていることを特徴とする、請求項1～3のいずれか一つの請求項に記載の組成物。

20

【請求項 5】

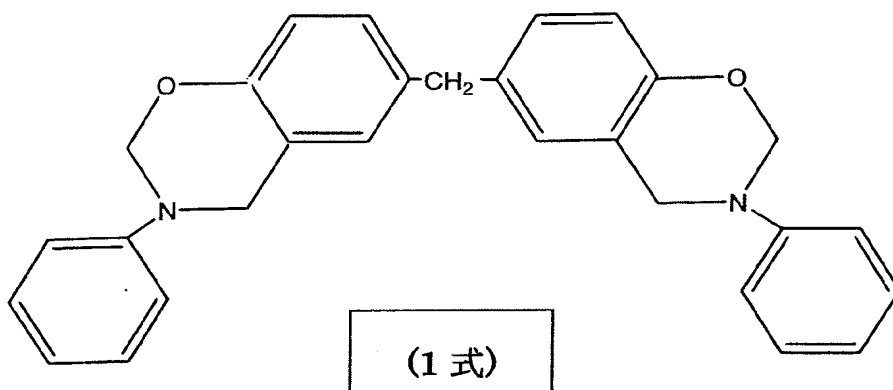
前記ノボラックフェノール樹脂が、トリアジン変性ノボラック樹脂、ナフトールアラルキル型樹脂およびナフタレンジオールアラルキル樹脂からなる群より選ばれていることを特徴とする、請求項1～4のいずれか一つの請求項に記載の組成物。

【請求項 6】

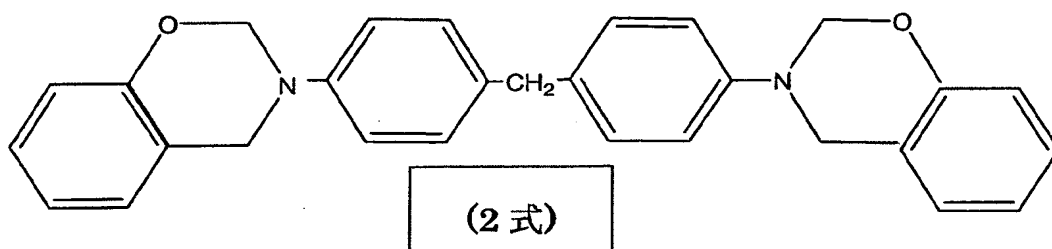
前記ベンゾオキサジン化合物が、下記一般式(1式)または(2式)で表される化合物、またはその異性体またはオリゴマーであることを特徴とする、請求項1～5のいずれか一つの請求項に記載の組成物。

30

【化 1】



10



20

【請求項 7】

前記(c) シロキサン変性ポリアミドイミド樹脂が、芳香族環を3個以上有するジアミン及びシロキサンジアミンの混合物と無水トリメリット酸を反応させて得られるジイミドジカルボン酸を含む混合物と芳香族ジイソシアネートを反応させて得られたものであることを特徴とする、請求項1～6のいずれか一つの請求項に記載の組成物。

【請求項 8】

前記(e) フィラーが、シリカ、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフェニレンエーテルおよびメチルシリコーンからなる群より選ばれていることを特徴とする、請求項3～7のいずれか一つの請求項に記載の組成物。

【請求項 9】

請求項1～8のいずれか一つの請求項に記載の組成物から作製された、Bステージ化した樹脂フィルム。

【請求項 10】

請求項9記載の樹脂フィルム、および耐熱フィルムまたは金属箔からなる基材を備えていることを特徴とする製品。

【請求項 11】

前記耐熱フィルムが、全芳香族ポリアミドフィルムまたは全芳香族ポリエステルフィルムであることを特徴とする、請求項10記載の製品。

【発明の詳細な説明】

【発明の属する技術分野】

30

40

50

【０００１】

本発明は、接着剤、プリプレグ、塗料等を使用され、特にセミアディティブあるいはフルアディティブ法により製造されるプリント配線板も作製できる熱硬化性樹脂組成物及びこれを用いて作製したＢステージ化した樹脂フィルム、耐熱フィルムの片面或いは両面に塗布してＢステージ化した基材フィルム入り樹脂フィルム、金属箔の片面に塗布してＢステージ化した接着剤付き金属箔に関するものであり、低誘電率、低誘電正接、低膨張係数で、高接着強度、高耐熱、高信頼性の高密度ビルドアッププリント配線板用として使用され、得られたプリント配線板は半導体プラスチックパッケージ用等に使用される。

【背景技術】

【０００２】

近年、MPUやASIC用のパッケージ基板には、細線化、小径狭パッドピッチ化、多層化に加え高速化に伴う高周波対応の為に低誘電・低誘電正接化が求められている。このためには基板構造的には高密度ビルドアップ基板又は高密度一括成形基板が必要であり、細線化対応のためにはサブトラ法からアディティブ法へ、小径狭パッドピッチ化対応のためには小径レーザービア化が必要である。また信頼性向上、寸法精度、位置精度向上のための低膨張係数化も必要となる。また高周波数化対応のためには、伝送損失低減のための低誘電・低誘電正接化や導体処理プロファイルによる表皮効果低減のための表面粗さの低減などが必要となる。こうしたフィルム製品としては、例えば特許文献１～１０記載のものが知られている。

【特許文献１】特開平１１－１５４７

【特許文献２】特開平１１－８７９２７

【特許文献３】特開２０００－１７１４８

【特許文献４】特開２０００－１９８９０７

【特許文献５】特開２００３－２３８７７２

【特許文献６】特開２００１－１８１３７５

【特許文献７】特開２００２－２４１５９０

【特許文献８】特開２００２－３０９２００

【特許文献９】特開２００３－１２７３１３

【特許文献１０】特開２００３－３２１６０７

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【０００３】

しかし、前記のすべての要求を満たす材料は現在はなく、特にビルドアップ基板用の層間絶縁材料については特に顕著である。すなわち、低誘電・低誘電正接、低膨張係数であり、アディティブ工法に適合した粗化後の表面粗さが小さいところでの引きはがし強さに優れる熱硬化性樹脂組成物は知られていない。

【０００４】

本発明の課題は、低誘電・低誘電正接、低膨張係数であり、アディティブ工法に適合した粗化後の表面粗さが小さいところでの引きはがし強さに優れる熱硬化性樹脂組成物を提供することである。

また、本発明の課題は、このような熱硬化性樹脂組成物を層間絶縁材料として用いて製造された高密度ビルドアッププリント配線板を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【０００５】

本発明に係る熱硬化性樹脂組成物は、（ａ）エポキシ樹脂、（ｂ）硬化剤としてノボラックフェノール樹脂およびベンゾオキサジン化合物、および（ｃ）シロキサン変性ポリアミドイミド樹脂を含み、 $0.6 \leq m+n \leq 2$ 、 $0.5 \leq m \leq 1.2$ 、かつ $0.1 \leq n \leq 1.0$ を満足し（ｍは、（ａ）エポキシ樹脂のエポキシ当量を１としたときのノボラックフェノール樹脂の水酸基当量であり、ｎは、（ａ）エポキシ樹脂のエポキシ当量を１としたときのベンゾオキサジン化合物の熱分解後の水酸基当量である）、（ａ）エポキシ樹脂および（ｂ）硬化剤の合計

10

20

30

40

50

量を100重量部としたときの(c)シロキサン変性ポリアミドイミド樹脂の量が2~50重量部であることを特徴とする。

【発明の効果】

【0006】

低誘電・低誘電正接、低膨張係数は、ベース樹脂を従来のビスフェノールA型エポキシ系からジシクロペンタジエン型などの剛直構造のエポキシ樹脂に変更し、かつ硬化剤としてトリアジン変性ノボラックフェノール樹脂等とベンゾオキサジン化合物を併用することにより実現されることを発見した。

【0007】

しかし、この硬化物は、未だフィルム物性としては不足があることが分かった。従来は、フィルム物性を向上させるためには、ゴム状化合物やフェノキシ樹脂に代表される高分子化合物を配合してきた。しかしこれらの化合物は、誘電特性を低下させてしまうため、本発明では多量に使用できない。そこで、本発明者は、シロキサン変性ポリアミドイミド樹脂を併用することによって、硬化物に可とう性を付与し、誘電特性を低下させることなくフィルム物性を向上させ得ることを発見した。また、シロキサン変性ポリアミドイミド樹脂添加によって樹脂組成物自体の接着強度が向上したことにより、従来使用されている粗化剤を使用しての低プロファイルでの粗化面形成をも実現できることを発見した。

【0008】

これらの樹脂組成物により、低誘電・低誘電正接でアディティブ工法に適合した、粗化後の表面粗さが小さいところでの引きはがし強さに優れる層間絶縁材料を提供することが可能となった。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

本発明において、(a)エポキシ樹脂は、2個以上のグリシジル基を持つ剛直構造のエポキシ樹脂があり、好適には、ビスフェニル型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂などであり、単独、又は2種以上組み合わせて用いることができる。ここで誘電率、誘電正接には、エポキシ樹脂の主骨格構造と水酸基濃度が大きく関係する。そこで、その同系中でもエポキシ当量が大いものが好適である。また、(a)エポキシ樹脂は、後述する(d)高分子エポキシ樹脂以外のエポキシ樹脂である。(a)エポキシ樹脂の分子量(Mw)は、10,000未満が好ましく、9900以下であることが更に好ましく、5000以下であることが一層好ましい。

【0010】

本発明において、(b)の硬化剤として使用するノボラックフェノール樹脂は、トリアジン変性ノボラック樹脂であるベンゾグアナミン変性ビスフェノールA型ノボラック樹脂、ベンゾグアナミン変性クレゾールノボラック型フェノール樹脂、ベンゾグアナミン変性フェノールノボラック型フェノール樹脂、メラミン変性ビスフェノールA型ノボラック樹脂、メラミン変性クレゾールノボラック型フェノール樹脂、メラミン変性フェノールノボラック型フェノール樹脂、また、ナフタレン構造とアラルキル構造とを有する樹脂として、1-ナフトールアラルキル樹脂、2-ナフトールアラルキル樹脂、1,6-ナフタレンジオールアラルキル樹脂等を例示できる。

【0011】

本発明の(b)硬化剤として使用するベンゾオキサジン化合物は、特に限定されない。好ましくは、一般式(1式)、(2式)で表される化合物、この化合物の異性体、またはこの化合物のオリゴマーであり、熱により開環しフェノール性水酸基と第3級アミンを発生する。このためエポキシ樹脂の硬化剤としての作用も期待できる。しかし、ベンゾオキサジン化合物は、熱による開環重合が可能のため、このような用途に使用できる構造には制約があり、低温での開環重合が可能なものは適さない。この観点からは、100℃以上の熱による開環重合が可能な化合物が適している。

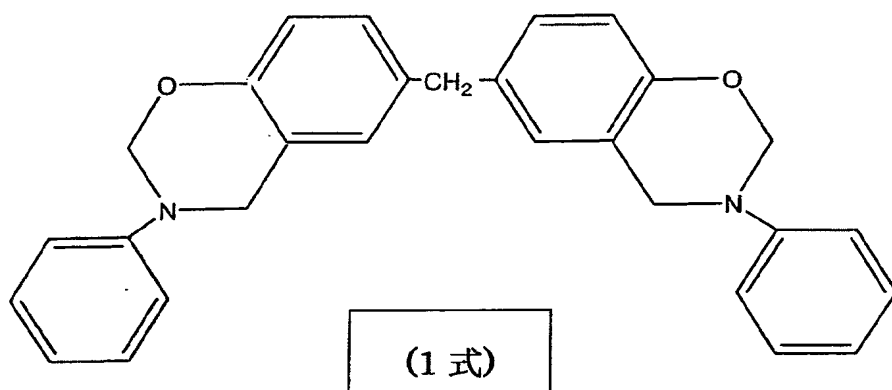
10

20

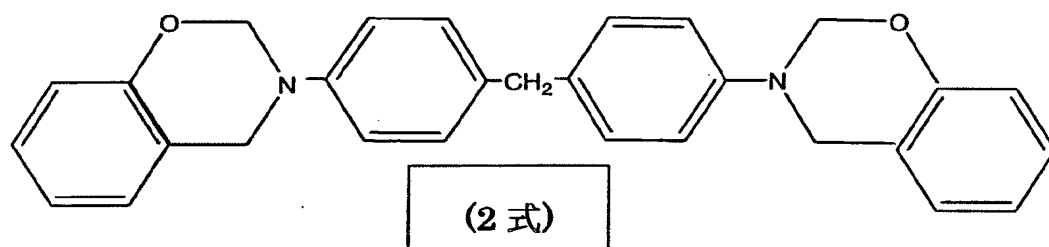
30

40

【化 2】



10



20

【0012】

(a) エポキシ樹脂のエポキシ当量を1としたとき、(b) 硬化剤の使用量は、ノボラックフェノール樹脂とベンゾオキサジン化合物との合計値（水酸基当量）で0.6-2当量が最適である。硬化剤の使用量（合計値：水酸基当量）が0.6当量未満であると、適正なTgと低誘電率、低誘電正接が得られない。硬化剤の使用量（合計値：水酸基当量）が2当量を超えると、吸水特性が低下し、硬化時間の遅延が生ずる。

30

【0013】

(a) エポキシ樹脂のエポキシ当量を1としたとき、ノボラックフェノール樹脂硬化剤の量は水酸基当量として0.5当量以上、1.2当量以下とする。ノボラックフェノール樹脂硬化剤の使用量が0.5当量未満では適正なTgが得られないので、0.5当量以上とするが、0.6当量以上とすることが更に好ましい。また、ノボラックフェノール樹脂硬化剤の使用量が1.2当量を超えると、樹脂の吸水特性が低下するので、1.2当量以下とするが、1.0当量以下とすることが更に好ましい。

40

【0014】

(a) エポキシ樹脂のエポキシ当量を1としたとき、ベンゾオキサジン化合物の量を水酸基当量として0.1当量以上、1.0当量以下とする。ベンゾオキサジン化合物の使用量が0.1当量未満では、樹脂の低誘電率・低誘電正接化、低膨張係数化の効果が無いので、0.1当量以上とするが、0.2当量以上とすることが更に好ましい。また、ベンゾオキサジン化合物の使用量が1当量を超えると、硬化時間が大幅に遅延するので、1当量以下とするが、0.7当量以下とすることが更に好ましい。

50

【0015】

これらの硬化剤の中でも特にトリアジン変性ノボラック樹脂は、従来のノボラック樹脂と比較すると低誘電率・低誘電正接の硬化物をつくり、ベンゾオキサジン化合物は低誘電率・低誘電正接・低膨張係数の硬化物をつくることのできる。ただし、ベンゾオキサジン化合物のみの硬化剤では、エポキシ樹脂との反応性に劣り、かつ開環重合も起こす為、本発明によるトリアジン変性ノボラック樹脂との併用硬化剤が最も優れた硬化物物性を示すことを発見した。

【0016】

本発明において、(c) シロキサン変性ポリアミドイミド樹脂は、芳香族環を3個以上有するジアミン及びシロキサジアミンの混合物と無水トリメリット酸を反応させて得られるジイミドカルボン酸を含む混合物と芳香族ジイソシアネートを反応させて得られるものである。(a) エポキシ樹脂および(b) 硬化剤の合計量を100重量部としたときの(c) シロキサン変性ポリアミドイミド樹脂の量は、2～50重量部の範囲で選択される。これが2重量部未満では、接着強度と可とう性に効果がないので、2重量部以上とするが、5重量部以上とすることが更に好ましい。また、これが50重量部を超えると、フィルムとしての破断強度が低下するので、50重量部以下とするが、30重量部以下とすることが更に好ましい。

【0017】

本発明の組成物中においては、(d) 高分子エポキシ樹脂又はフェノキシ樹脂を併用することができる。(d) 高分子エポキシ樹脂又はフェノキシ樹脂を添加することにより、(c) シロキサン変性ポリアミドイミド樹脂と同様に可とう性を付与することができるが、誘電率、誘電正接を悪化させる傾向がある。ただし経済的な観点から添加量を規定して使用することができる。すなわち、その使用量は、誘電率、誘電正接の観点からは、(c) シロキサン変性ポリアミドイミド樹脂の重量以下であることが好ましく、更に好ましくは、(c) の重量を100重量部としたときに60重量部以下とする。この変性量を超えると、誘電率、誘電正接、Tgに悪影響を与える傾向がある。

また、(d) としては、具体的には分子量(Mw)が10,000以上のものが好適であり、樹脂骨格としては、BPA型、BPA/BPF型、BPA/BPS型、BP/BPS型などが好適である。

【0018】

本発明の組成物中においては、(e) フィラーを添加することができる。(e) フィラーは、表面粗化工程で、前記の(a)、(b)、(c)および(d)の硬化物との溶解性差のある化合物である。(e) フィラーは、具体的には、シリカ、PTFE(ポリテトラフルオロエチレン)、メチルシリコン、ポリスチレンやポリフェニレンエーテルなどの低誘電化合物フィラーなどが好適である。また、(a) エポキシ樹脂、(b) 硬化剤、(c) シロキサン変性ポリアミドイミド樹脂および(d) 高分子エポキシ樹脂又はフェノキシ樹脂の合計量を100重量部としたときに、(e) フィラーの量を0～100重量部とすることが好ましい。低誘電率・低誘電正接の観点からは、どのフィラーの選択も可能だが、低膨張係数を加味する場合にはシリカ主体が良い。この場合シリカは表面処理(エポキシシラン処理、アミノシラン処理、ビニルシラン処理など)されたシリカを用いても良い。また、粒径としては狭ピッチ対応($L/S \leq 50/50 \mu m$)と表面粗さの低減($Ra \leq 0.5 \mu m$)の観点から、平均粒径が $0.5 \mu m$ 以下のものが望ましい。また $0.5 kN/m$ 以上のピール強度を $Ra \leq 0.5 \mu m$ で出すためには、シリカ添加量を10重量部以上添加するのが良い。また100重量部以上添加するとレーザー加工性を悪化させるので、100重量部以下とすることが好ましい。

【0019】

また本発明の組成物には、必要に応じて硬化促進剤を併用することができる。硬化促進剤としては各種イミダゾール類などの一般的なものを使用することができる。主に反応速度、ポットライフの観点から選択する。

さらに本発明の組成物の成分には、難燃性の付与のために難燃剤を添加することができる。ハロゲンフリーの難燃剤としては、縮合型リン酸エステル類、ホスファゼン類、ポリ

10

20

30

40

50

リン酸塩類、HCA(9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキサイド)誘導体等がある。

【0020】

本発明の熱硬化性樹脂組成物に使用可能な溶媒は特に限定されないが、NMPやジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどの高沸点溶剤と、シクロヘキサノンやMEKなどの中、低沸点溶剤を組み合わせることが特に好ましい。

【0021】

本発明の熱硬化性樹脂組成物をBステージ化することにより、樹脂フィルムを得ることができる。すなわち、以上述べてきた本発明の樹脂組成物は、これをNMP(ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート)/MEK(シクロヘキサノン)等の好適な混合有機溶剤で希釈してワニスとなし、これを必要に応じて離型処理したポリエチレンテレフレートフィルム(PETフィルム)上にダイコーターなどで塗布し、加熱するという通常の方法により、B状態の熱硬化性樹脂フィルムを製造する事が出来る。

B状態の熱硬化性樹脂フィルムは、A状態(未硬化)とC状態(完全硬化)との間にあたる半硬化状態のフィルムである。

【0022】

また、表面処理した全芳香族アミドフィルムまたは全芳香族ポリエステルフィルムの両面あるいは片面に、本発明の熱硬化性樹脂組成物を塗工および加熱することにより、さらに低膨張率であるB状態の基材フィルムベース熱硬化性樹脂フィルムを製造できる。前記の全芳香族アミドポリマーとしては、ポリパラフェニレンテレフタルアミド(PPTA)が挙げられる。全芳香族ポリエステル系ポリマーとしては、2-ヒドロキシ-6-ナフトエ酸(2-Hydroxy-6-Naphthoic

Acid)やp-ヒドロキシ安息香酸(p-Hydroxy Benzoic Acid)構造を持つものがあげられる。

【0023】

又、本発明の熱硬化性樹脂組成物を金属箔に塗工することにより、接着剤付き金属箔を製造する事ができる。この金属箔としては、表面粗化した銅箔、アルミニウム箔を例示できるが、銅箔が特に好ましい。

【0024】

本発明のフィルム付き製品は、ビルドアップ多層板のHDI材料としてレーザービアなどの非貫通ビアホールを持つプリント配線板に使用することができる。

【実施例】

【0025】

以下に、本発明を実施例により説明する。

(実施例1)

372重量部のジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂「HP-7200H」(大日本インキ化学工業社製、エポキシ当量283、樹脂固形分80重量%)、160重量部のメラミン変性クレゾールノボラック樹脂「EXB-9854」(大日本インキ化学社製、水酸基価151、樹脂固形分80重量%)、60重量部のベンゾオキサジン化合物「F-a」(四国化成社製)、216重量部のシロキサン変性ポリアミドイミド樹脂(日立化成工業社製、アミド当量620、 M_w =約80,000、樹脂固形分28重量%)、55重量部の縮合型リン酸エステル「PX-200」(大八化学社製)、0.7重量部の2-エチル-4-メチルイミダゾール、120重量部のシリカ(平均粒径 $0.3\mu m$)からなる混合物に、溶媒としてNMP/MEK混合溶剤を加えて樹脂固形分60重量%の樹脂ワニスを調整した。

【0026】

(実施例2)

362重量部のビフェニル型エポキシ樹脂「NC-3000H」(日本化薬社製、エポキシ当量275、樹脂固形分80重量%)、177重量部のメラミン変性フェノールノボラック樹脂「LA-7054」(大日本インキ化学工業社製、水酸基価125、樹脂固形分60重量%)、60重量部のベンゾオキサジン化合物「F-a」(四国化成社製)、216重量部のシロキサン変性ポリアミドイミド樹脂(日立化成工業社製、アミド当量620、 M_w =約80,000、樹脂固形分28重量%)、55重量部の縮

10

20

30

40

50

合型リン酸エステル「PX-200」(大八化学社製)、1.0重量部の1-シアノ-2-ウンデシルイミダゾール、120重量部のエポキシシラン処理シリカ(平均粒径 $0.3\mu\text{m}$)からなる混合物に、溶媒としてNMP/MEK混合溶剤を加えて、樹脂固形分60重量%の樹脂ワニスを調整した。

【0027】

(実施例3)

349重量部のナフトールアラルキル型エポキシ樹脂「ESN-165」(東都化成社製、エポキシ当量265、樹脂固形分80重量%)、177重量部のメラミン変性フェノールノボラック樹脂「LA-7054」(大日本インキ化学工業社製、水酸基価125、樹脂固形分60重量%)、60重量部のベンゾオキサジン化合物「F-a」(四国化成社製)、216重量部のシロキサン変性ポリアミドイミド樹脂(日立化成工業社製、 M_w =約80,000、アミド当量620、樹脂固形分28重量%)、55重量部の縮合型リン酸エステル「PX-200」(大八化学社製)、1.2重量部の2-フェニル-4,5-ジヒドロキシメチルイミダゾール、120重量部のシリカ(平均粒径 $0.3\mu\text{m}$)からなる混合物に、溶媒としてNMP/MEK混合溶剤を加えて、樹脂固形分60重量%の樹脂ワニスを調整した。

【0028】

(実施例4)

362重量部のビフェニル型エポキシ樹脂「NC-3000H」(日本化薬社製、エポキシ当量275、樹脂固形分80重量%)、177重量部のメラミン変性フェノールノボラック樹脂「LA-7054」(大日本インキ化学工業社製、水酸基価125、樹脂固形分60重量%)、60重量部のベンゾオキサジン化合物「P-d」(四国化成社製)、216重量部のシロキサン変性ポリアミドイミド樹脂(日立化成工業社製、アミド当量620、 M_w =約80,000、樹脂固形分28重量%)、55重量部の縮合型リン酸エステル「PX-200」(大八化学社製)、0.7重量部の2-エチル-4メチルイミダゾール、120重量部のPPEフィラー「YPL-100LP」(三菱ガス化学社製)からなる混合物に、溶媒としてNMP/MEK混合溶剤を加えて、樹脂固形分60重量%の樹脂ワニスを調整した。

【0029】

(実施例5)

372重量部のジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂「HP-7200H」(大日本インキ化学工業社製、エポキシ当量283、樹脂固形分80重量%)、182重量部の1-ナフトールアラルキル樹脂「SN-485」(東都化学社製、水酸基価215)、60重量部のベンゾオキサジン化合物「F-a」(四国化成社製)、216重量部のシロキサン変性ポリアミドイミド樹脂(日立化成工業社製、アミド当量620、 M_w =約80,000、樹脂固形分28重量%)、55重量部の縮合型リン酸エステル「PX-200」(大八化学社製)、0.7重量部の2-エチル-4メチルイミダゾール、120重量部のシリカ(平均粒径 $0.3\mu\text{m}$)からなる混合物に、溶媒としてNMP/MEK混合溶剤を加えて、樹脂固形分60重量%の樹脂ワニスを調整した。

【0030】

(実施例6)

372重量部のジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂「HP-7200H」(大日本インキ化学工業社製、エポキシ当量283、樹脂固形分80重量%)、160重量部のメラミン変性クレゾールノボラック樹脂「EXB-9854」(大日本インキ化学工業社製、水酸基価151、樹脂固形分80重量%)、60重量部のベンゾオキサジン化合物「F-a」(四国化成社製)、145重量部のシロキサン変性ポリアミドイミド樹脂(日立化成工業社製、アミド当量620、 M_w =約80,000、樹脂固形分28重量%)、67重量部の高分子エポキシ樹脂「YPS-007A30」(東都化成社製、 M_w =約40,000、樹脂固形分30重量%)、55重量部の縮合型リン酸エステル「PX-200」(大八化学社製)、0.7重量部の2-エチル-4メチルイミダゾール、120重量部のシリカ(平均粒径 $0.3\mu\text{m}$)からなる混合物に、溶媒としてNMP/MEK混合溶剤を加えて、樹脂固形分60重量%の樹脂ワニスを調整した。

【0031】

(実施例7)

260重量部のジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂「HP-7200H」(大日本インキ化学工業社製、エポキシ当量283、樹脂固形分80重量%)、57重量部の「EPICLON 730A」(大日本インキ化学工業社製、エポキシ当量180、樹脂固形分100重量%)、110重量部のメラミ

10

20

30

40

50

ン変性クレゾールノボラック樹脂「EXB-9854」(大日本インキ化学工業社製、水酸基価151、樹脂固形分80重量%)、60重量部のベンゾオキサジン化合物「F-a」(四国化成社製)、216重量部のシロキサン変性ポリアミドイミド樹脂(日立化成工業社製、アミド当量620、 M_w =約80,000、樹脂固形分28重量%)、15重量部の縮合リン酸エステル「PX-200」(大八化学社製)、0.7重量部の2-エチル-4-メチルイミダゾール、120重量部のエポキシシラン処理シリカ(平均粒径 $0.3\mu m$)からなる混合物に溶媒としてNMP/MEK混合溶剤を加えて、樹脂固形分60重量%の樹脂ワニスを調整した。

【0032】

(実施例8)

260重量部のジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂「HP-7200H」(大日本インキ化学工業社製、エポキシ当量283、樹脂固形分80重量%)、60重量部の「EPICLON 850S」(大日本インキ化学工業社製、エポキシ当量187、樹脂固形分100重量%)、115重量部のメラミン変性クレゾールノボラック樹脂「EXB-9854」(大日本インキ化学工業社製、水酸基価151、樹脂固形分80重量%)、60重量部のベンゾオキサジン化合物「F-a」(四国化成社製)、216重量部のシロキサン変性ポリアミドイミド樹脂(日立化成工業社製、アミド当量620、 M_w =約80,000、樹脂固形分28重量%)、15重量部の縮合型リン酸エステル「PX-200」(大八化学社製)、0.7重量部の2-エチル-4-メチルイミダゾール、120重量部のエポキシシラン処理シリカ(平均粒径 $0.3\mu m$)からなる混合物に溶媒としてNMP/MEK混合溶剤を加えて、樹脂固形分60重量%の樹脂ワニスを調整した。

【0033】

(実施例9)

372重量部のジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂「HP-7200H」(大日本インキ化学工業社製、エポキシ当量283、樹脂固形分80重量%)、110重量部のメラミン変性クレゾールノボラック樹脂「EXB-9854」(大日本インキ化学工業社製、水酸基価151、樹脂固形分80重量%)、60重量部のベンゾオキサジン化合物「F-a」(四国化成社製)、216重量部のシロキサン変性ポリアミドイミド樹脂(日立化成工業社製、アミド当量620、 M_w =約80,000、樹脂固形分28重量%)、15重量部の縮合型リン酸エステル「PX-200」(大八化学社製)、0.7重量部の2-エチル-4-メチルイミダゾール、120重量部のエポキシシラン処理シリカ(平均粒径 $0.3\mu m$)からなる混合物に溶媒としてNMP/MEK混合溶剤を加えて、樹脂固形分60重量%の樹脂ワニスを調整した。

【0034】

(比較例1)

1300重量部のクレゾールノボラックエポキシ樹脂「YDCN-704P」(東都化成社製、エポキシ当量210、樹脂固形分70重量%)、140重量部のビスフェノールA型エポキシ樹脂「エピコート1001」(J E R社製、エポキシ当量456、樹脂固形分70重量%)、327重量部のフェノキシ樹脂「YP-55」(東都化成社製)、925重量部のメラミン変性フェノールノボラック樹脂「LA-7054」(大日本インキ化学工業社製、水酸基価125、樹脂固形分60重量%)、240重量部の縮合型リン酸エステル「PX-200」(大八化学社製)、0.7重量部の2-エチル-4-メチルイミダゾール、320重量部のエポキシ化ポリブタジエン樹脂「E-1800-6.5」(日本石油化学社製)からなる混合物に、溶媒としてプロピレングリコールモノメチルエーテル(PGM)を加えて、樹脂固形分65重量%のエポキシ樹脂ワニスを調整した。

【0035】

(比較例2)

600重量部の臭素化エポキシ樹脂「エピコート5045」(J E R社製、エポキシ当量480樹脂固形分80重量%)、85重量部のフェノキシ樹脂「YP-55」(東都化成社製)、13重量部のジシアンジアミド及び0.5重量部の2-エチル-4-メチルイミダゾール、100重量部のエポキシ化ポリブタジエン樹脂「E-1800-6.5」(日本石油化学社製)からなる混合物に溶媒としてプロピレングリコールモノメチルエーテル(PGM)とジメチルホルムアミドを加えて、樹脂固形分65重量%のエポキシ樹脂ワニスを調整した。

【0036】

前記各例の樹脂ワニスを3本ロールで良く分散した。これを、離型処理した $25\mu\text{m}$ ポリエチレンテレフタレートフィルム(PETフィルム)上にダイコーターで塗布し、 150°C の温度で乾燥し、厚さ $50\mu\text{m}$ のB状態の熱硬化性樹脂フィルム(A)を製造した。揮発分は1.5wt%に調整した。また保護フィルムとしてポリエチレンフィルム(PEフィルム)をラミネートした。

これを $18\mu\text{m}$ の表面処理なし銅箔と重ねあわせ、真空プレスに仕込み、 $170^{\circ}\text{C}\times 60$ 分、 4MPa で加熱・加圧(真空度5torr)成形した(成形物(1))。

【0037】

一方、厚さ 0.2mm の高TgハロゲンフリーFR-4両面銅張積層板(銅箔 $12\mu\text{m}$)〔商品名「TLC-W-552Y」、京セラケミカル社製〕に回路を形成し、導体に黒色酸化銅処理後に、この面上記フィルム(A)を保護フィルムを剥離してラミネートを両面に行う。さらに離型フィルムを剥離し、真空プレスに仕込み $170^{\circ}\text{C}\times 60$ 分、 4MPa で加熱・加圧(真空度1torr)成形する。冷却取り出し後、 CO_2 レーザーで所定孔径のブラインドビアを形成した。

10

過マンガン酸デスマ溶液で表面粗化を行い、同時に孔内底部の残存樹脂も溶解除去した。これに無電解銅メッキ $0.8\mu\text{m}$ 、電解銅メッキ $20\mu\text{m}$ を付け、 $170^{\circ}\text{C}\times 30$ 分のアフターベークキングを行った。これを繰り返しビルドアップ層が片側2層の6層ビルドアップ多層プリント配線板(I)を作製した。

【0038】

また $16\mu\text{m}$ の全芳香族ポリアミド系フィルムにダイコーターで両面塗布し 160°C の温度で乾燥して厚さ $50\mu\text{m}$ のB状態の全芳香族ポリアミド基材ベース熱硬化性樹脂フィルム(B)を製造した。そしてフィルムAと同様に、表面無処理銅箔での成形物(2)と片側2層の6層ビルドアップ多層プリント配線板(II)を作製した。

20

上記各例の各パラメーターを表1、3、5にまとめて示す。また、各例の特性評価結果を表2、4、6に示す。

【0039】

【表 1】

表 1	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6
(a) エポキシ当量	283	275	265	275	283	283
(a) 実配合固形分重量	297.6	289.6	279.2	289.6	297.6	297.6
(a) 実配合エポキシ当量	1.052	1.053	1.054	1.053	1.052	1.052
(b) ノボラックフェノール樹脂 水酸基価	151	125	125	125	215	151
(b) ノボラックフェノール樹脂 実配合固形分重量	128	106.2	106.2	106.2	182	128
(b) m	0.806	0.807	0.806	0.807	0.805	0.806
(b) ベンゾオキサジン樹脂 水酸基価	217	217	217	217	217	217
(b) ベンゾオキサジン樹脂 実配合固形分重量	60	60	60	60	60	60
(b) n	0.262	0.262	0.262	0.262	0.262	0.262
m + n	1.068	1.069	1.068	1.069	1.067	1.068
(c) シロキサン変性ポリアミド イミド樹脂 (a)+(b) 100 重量部に対する固形分重量	12.5	13.3	13.6	13.3	11.2	8.4
(d) 高分子エポキシ樹脂又はフ ェノキシ樹脂 (c) 100 重量部 に対する固形分重量	0	0	0	0	0	48.8
(e) フライー (a)+(b)+(c)+(d) 100 重量部に対 する固形分重量	22.0	23.2	23.7	23.2	20.0	22.0

項目		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
誘電率(1GHz)	成形物(1)	3.0	3.1	3.1	3.0	3.0	3.0
誘電正接(1GHz)	成形物(1)	0.009	0.008	0.008	0.008	0.009	0.010
Tg(°C) :TMA法	成形物(1)	170	165	160	165	152	155
C.T.E(ppm/°C)	成形物(1)	50	52	48	60	49	49
	成形物(2)	16	16	15	18	15	16
表面粗さ Ra(μm)	PWB(I)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.5
ピール力(kN/m)		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0.9
信頼性 (a: cycles) (b: hrs)	PWB(III)	>500	>500	>500	>500	>500	>500
	(a)	>1,000	>1,000	>1,000	>1,000	>1,000	>1,000
	(b)	>1,000	>1,000	>1,000	>1,000	>1,000	>1,000
	PWB(IV)	>500	>500	>500	>500	>500	>500
	(a)	>1,000	>1,000	>1,000	>1,000	>1,000	>1,000
	(b)	>1,000	>1,000	>1,000	>1,000	>1,000	>1,000

PWB(III)、PWB(IV) : PWB(I)、PWB(II) の製造方法に準拠して作製した、
JPCA-HD01 のデストパターン基板

【表 3】

	実施例 7	実施例 8	実施例 9
(a) エポキシ当量	238/180	283/187	283
(a) 実配合固形分重量	208/57	208/60	297.6
(a) 実配合エポキシ当量	1.052	1.056	1.052
(b) ノボラックフェノール樹脂水酸基価	151	151	151
(b) ノボラックフェノール樹脂実配合固形分重量	88	92	88
(b) m	0.554	0.577	0.554
(b) ベンゾオキサジン樹脂水酸基価	217	217	217
(b) ベンゾオキサジン樹脂実配合固形分重量	60	60	60
(b) n	0.263	0.263	0.263
m+n	0.817	0.840	0.817
(c) シロキサン変性ポリアミドイミド樹脂 (a)+(b) 100 重量部に対する固形分重量	14.6	14.4	13.6
(d) 高分子エポキシ樹脂又はフェノキシ樹脂 (c) 100 重量部に対する固形分重量	0	0	0
(e) フィラー (a)+(b)+(c)+(d) 100 重量部に対する固形分重量	25.3	25.0	23.7

【0042】

10

20

30

40

【表 4】

項目		実施例 7	実施例 8	実施例 9
誘電率(1GHz)	成形物(1)	3.1	3.1	3.0
誘電正接(1GHz)	成形物(1)	0.010	0.010	0.009
Tg(℃) :TMA 法	成形物(1)	165	166	176
C.T.E(ppm/℃)	成形物(1)	55	56	48
	成形物(2)	17	17	15
表面粗さ Ra(μm)	PWB(I)	0.5	0.5	0.4
ピール力(kN/m)		1.0	1.0	1.0
信頼性 (a: cycle) (b: hrs)	PWB(III)	(a)	> 500	> 500
		(b)	> 1000	> 1000
	PWB(IV)	(a)	> 500	> 500
		(b)	> 1000	> 1000

【表 5】

表 5	比較例 1	比較例 2
(a) エポキシ当量	210/456	4 8 0
(a) 実配合固形分重量	910/98	4 8 0
(a) 実配合エポキシ当量	4.548	1
(b) ノボラックフェノール樹脂 水酸基価	1 2 5	—
(b) ノボラックフェノール樹脂 実配合固形分重量	5 5 5	—
(b) m	1.024	—
(b) ベンゾオキサジン樹脂 水酸基価	—	—
(b) ベンゾオキサジン樹脂 実配合固形分重量	—	—
(b) n	—	—
m + n	—	—
(c) シロキサン変性ポリアミド イミド樹脂 (a)+(b) 100 重量部に対する固形分重量	—	—
(d) 高分子エポキシ樹脂又はフ ェノキシ樹脂 (c)100重量部 に対する固形分重量	—	—
(e) フィラー (a)+(b)+(c)+(d) 100 重量部に対 する固形分重量	—	—

10

20

30

【0044】

【表 6】

項目		比較例1	比較例2
誘電率(1GHz)	成形物(1)	3.7	3.8
誘電正接(1GHz)	成形物(1)	0.016	0.018
Tg(℃):TMA法	成形物(1)	145	125
C.T.E(ppm/℃)	成形物(1)	85	80
	成形物(2)	25	23
表面粗さ Ra(μm)	PWB(Ⅰ)	1.0	0.9
ピール(kN/m)		0.8	1.0
信頼性 (a: cycles) (b: hrs)	PWB(Ⅲ)	(a)	150
		(b)	300
	PWB(Ⅳ)	(a)	100
		(b)	200

10

20

PWB(Ⅲ)、PWB(Ⅳ)：PWB(Ⅰ)、PWB(Ⅱ)の製造方法に準拠して作製した、
JPCA-HD01のテストパターン基板

【0045】

表2、4、6のPWB(Ⅲ)、PWB(Ⅳ)は、PWB(Ⅰ)、PWB(Ⅱ)の製造方法に準拠して作製したJPCA-HD01のテストパターン基板である。

30

誘電率・誘電正接：インピーダンスアナライザーによる。

信頼性：JPCA-BU01による。

(a) 熱衝撃試験：125℃で30分間保持し、次いで-65℃で30分間保持することを1サイクルとする。そして、表2には熱サイクル数を示した。

(b) 高温高湿バイアス試験：85℃、85%RH、DC=30V（ただし槽内測定）

【0046】

以上述べたように、本発明によれば、低誘電率、低誘電正接、低膨張係数で、高接着強度、高耐熱、高信頼性の高密度ビルドアッププリント配線板用の樹脂組成物を提供することができる。このような諸特性を付与したプリント配線板は半導体プラスチックパッケージ用などに使用することができる。

40

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C O 8 L 71/12	C O 8 L 71/10	
C O 8 L 83/04	C O 8 L 71/12	
// H O 5 K 3/46	C O 8 L 83/04	
	H O 5 K 3/46	T

(72)発明者 野田 康弘
埼玉県入間市大字狭山ヶ原 1 6 番地 2 タムラ化研株式会社内

(72)発明者 棚橋 祐介
埼玉県入間市大字狭山ヶ原 1 6 番地 2 タムラ化研株式会社内

F ターム(参考) 4J002 BD15Z CDOOW CH07Z CH08Y CM04X CP03Z DJ016 FD01Z FD016 GQ05
4J036 AA01 AD07 AF15 AJ08 DC38 FB08 FB13 FB14 JA08
5E346 AA12 AA15 AA32 CC08 CC41 DD02 DD33 EE09 EE12 EE38
HH01 HH16